







に、染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等が挙げられる。

【0053】また、これらの着色剤は単独で、又は混合し、さらには固相体の状態で使用できる。これらの着色剤は公知の方法で分散されるが、例えば、回転せん断型ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトマイザー等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等が好ましく用いられる。

【0054】これらの着色剤は、極性を有する界面活性剤を用い、前記ホモジナイザーによって水系に分散して使用する場合があるが、その際、酸価が10～50 mgKOH/gを有する体積平均酸価100 mm以下の極性樹脂微粒子を0.4～10重量%、好ましくは1.2～5.0重量%の範囲で添加して着色剤を被覆して使用することができる。

【0055】前記極性樹脂微粒子の酸価が10 mgKOH/gを下回ると、着色剤粒子のトナー中での分散性を得ることが難しく、酸価が50 mgKOH/gを超えると、分散性は向上するものの、前記の極性樹脂自体が高次構造を形成するた

め、トナーの定着特性を損なうことがある。

【0056】また、前記極性樹脂微粒子の添加・付着量が0.4%を下回ると、着色剤粒子に付着するもののが均一に付着することが難しく、その結果、トナー中の着色剤を好適に分散することが難しい。10%を超えると、極性樹脂微粒子同士が過剰に凝集し、定着したOHPの透明性を損なうおそれがある。

【0057】前記極性樹脂微粒子は、公知の方法で被覆できる。具体的には、着色剤粒子とイオン交換水とを混合し、前記の任意の分散機を用いて着色剤粒子分散液を作製した後、これに極性樹脂微粒子を添加・付着させる。また、着色剤粒子とイオン交換水とを適宜混合し、前記の任意の分散機を用いて分散させた後、前記極性樹脂微粒子を添加し、さらにホモジナイズして着色剤粒子に付着させても構わない。さらにまた、前記極性樹脂微粒子は、着色剤粒子分散液に一括して添加してもよいし、段階的に添加しても構わないが、付着性の観点から滴下しながら徐々に添加するのが好ましい。なお、この分散液中の着色剤粒子の酸価は、レーザ回折式粒度分布測定装置LA-700（堀場製作所製）で測定した。

【0058】本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。着色剤の添加量は、トナーの樹脂100重量%に対して1～20重量%の範囲で添加される。黒色着色剤として極性を有するときは、他の着色剤とは異なり、30～100重量%の範囲で添加される。

【0059】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合は、樹脂樹脂中に磁性粉を含有させてもよい。このような磁性粉としては、磁場中で磁化される物質を用いる。具体的には、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性粉

来、又はフェライト、マグネタイト等化合物を使用できる。特に、本発明では、水層中でトナーを得るために、磁石の水層移行性に注意を払う必要があり、好ましくは表面処理、例えば酸化処理等を通しておくのが好ましい。

【0060】本発明では、トナーの帯電性を一層向上させる安定させるために帯電制御剤を配合することができ、帯電制御剤としては4級アミンモノウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体化合物、トリフェニルメタン系染料などを用いることができるが、経年劣化・合一点の安定性に影響するイオン強度の制御、腐食の汚染低減のために、水に溶解しにくい材料の方がよい。

【0061】本発明では、トナーの帯電安定化のために、適式で無機微粒子を添加することができる。無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど、通常トナー表面の外被剤として使用される全てのものを、イオン性界面活性剤や高分子分散、高分子塩基に分散して使用することができる。

【0062】また、流動性付与やクリーニング性向上の目的で、通常トナーの製造に於けると同様に、トナーを乾燥した後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機微粒子や、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力をかけてトナー表面に添加して流動性付与やクリーニング補助として用いることができる。

【0063】本発明のトナーの製造方法において、樹脂微粒子の乳化重合、着色剤の分散、樹脂微粒子の添加分散、離型剤の分散、それらの凝集、又は、その安定化などの目的で用いる界面活性剤を例示すると、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、セッケン系等のアニオン性界面活性剤、及びアミン塩型、4級アミンモノウム塩型等のカチオン性界面活性剤を使用すること、また、ポリエチレン glycol コーポラス、アルキルフェニルエチレン glycol キヤキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。これらの分散手段としては、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダノミルなどの一般的なものを使用できる。

【0064】また、本発明では、極性樹脂微粒子が被覆した着色剤粒子を用いる場合、樹脂と着色剤を溶剤（水、界面活性剤、アルコールなど）中に溶解分散した後、上記のような適当な分散剤（活性剤を含む）と共に水中に分散させ、加熱、減圧して溶剤を除去して得る方法や、乳化重合により作成された樹脂微粒子表面に機械的な吸引力、又は電気的な吸着力で着色剤粒子を固定化するなどの方法を採用することができる。これらの方法は、樹脂微粒子に添加される着色剤の凝集を抑制したり、帯電性の着色剤の帯電性を改善することに有効である。

【0065】本発明では、融合・合一点の終了後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナーを得ることができるが、洗浄工程は、帯電性を増進、増進させるため、十分にイオン交換水による量減を実施することが好ましい。また、固液分離工程は、特に削減はくことが好ましい。生産性の観点から吸収過程、加圧通過等が好ましく用いられる。さらに乾燥工程は特に乾燥はくが、生産性の観点から凍結乾燥、フラスコジュゼット乾燥、流動乾燥、振動流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0066】以上、本発明について説明したが、本発明の特に好ましい態様を説明する以下のとおりである。本発明は、少なくとも1μm以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子と着色剤粒子の凝集を形成した後の、これを前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度で加熱して融合・合一点して得られる導電性現像用トナーにおいて、トナー酸価を10～50 mg-KOHとし、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t = 10 \times D$  (D:定着時の加熱時間) における緩和弾性率  $G(t)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあるか、動的粘弾性測定より求めた緩和時間0.01secにおける緩和弾性率  $G(t=0.01)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ緩和弾性率  $G(t=0.01)$  と緩和時間0.1secにおける緩和弾性率  $G(t=0.1)$  との比  $G(t)/G(t=0.1)$  が1.0～18.0の範囲にすることにより、耐熱性、定着後付着性、定着後折り曲げ耐性、トナー内型型、OR分散性、OHP透明性の定着特性に優れ、高画質定着画像入性を有する静電現像用トナー、及びその製造方法を提供する。

【0067】即ち、少なくとも1μm以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液を加えて混合し、無機金属塩の塩化物を添加して樹脂微粒子と着色剤粒子の凝集を形成した後、アルカリ下で前記凝集を停止し、次いで、これを前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度で加熱して融合・合一点して得られる静電現像用トナーにおいて、トナー酸価を10～50 mg-KOHとし、透過型電子顕微鏡(TEM)により測定される着色剤粒子の中心径を100～330 nmの範囲に着色剤粒子を分散した状態で4～15重量%の範囲で含有させ、かつ動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t = 10 \times D$  (D:定着時の加熱時間) における緩和弾性率  $G(t)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあるか、動的粘弾性測定より求めた緩和時間0.01secにおける緩和弾性率  $G(t=0.01)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ緩和弾性率  $G(t=0.01)$  と緩和時間0.1secにおける緩和弾性率  $G(t=0.1)$  との比  $G(t)/G(t=0.1)$  が1.0～18.0の範囲にすることにより、トナーの定着時の溶解挙動の制御を可能とし、被定着シートの耐熱性、定着後付着性、定着後折り曲げ耐性に優れ、かつトナー構成材料の構造形成抑制によ

## 【0076】

(離型剤粒子分散液の調製1)

パラフィンワックスPV190 (融点85℃、日本精製社製)

カチオン性界面活性剤ヘニニールB50 (花王社製)

イオン交換水

上記成分を98℃に加熱して、IKE社製ウルトララック

スT50で十分に分散した後、圧力吐出型ホモナイザー

で分散処理し、中心粒径180 nmの離型剤粒子分散液を得\*

【0077】

(実施例11)

上配樹脂微粒子分散液

上配着色剤粒子分散液の調製1

上配離型剤粒子分散液

ポリ塩化アルミニウム

上記の成分を丸型ステンレス製フラスコ中でIKE社製の

ウルトララックスT50を用い十分に混合・分散した

後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら51℃ま

で加熱した。51℃で60分保持した後、ここに上記と同じ

樹脂微粒子分散液を数回かに60重量部追加した。

【0078】その後、濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウム

水溶液を用いて系内のpHを6.5に調整した後、ステンレ

ス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁気シールし

て攪拌を継続しながら97℃まで加熱して3時間保持し

た。反応終了後、冷却し、透過、イオン交換水で十分に

洗浄した後、スッチェ式吸引濾過により固液分離を行っ

た。これをさらに40℃のイオン交換水3Lを用いて再分

散し、15分間300rpmで攪拌・洗浄した。この洗浄操作を

さらに5回繰り返して、濾液のpHが6.54、電気伝導度6.4

μS/cm、表面張力が71.2 mN/mとなったところで、ス

ッチェ式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を

行った。次いで真空乾燥機を12時間継続してトナーを得

た。

【0079】この時のトナーの体積平均粒径 $d_{50}$ をコー

ルターカウンタで測定したところ6.2 μm、体積平均

粒度分布指標GSD<sub>v</sub>は1.20であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>n</sub>との比(GSD<sub>v</sub>/GSD<sub>n</sub>)

は1.10であった。ルーゼックス社製のルーゼックス

画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係

数SF1は130で丸みを帯びたポテト形状であることが観

察された。透過電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面

像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散さ

れており、その算術平均中心粒径は200 nm、着色剤粒子

の中心粒径は176 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散

系がほぼ維持されていた。このトナーの散価を測定した

ところ18 mg/kgであった。

【0080】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着

時間100msec、定着温度160℃における緩和弾性率G

(t)が $2.9 \times 10^3$  Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が $5.1 \times 10^3$  Paであり、緩和時間0.01

秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒に

おける緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)/G(t=0.01)が

50

【0087】(実施例3)

おける緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)/G(t=0.01)が

50

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

\*ら、無機金属塩の重合体を添加してイオン的に中和し、

上記各粒子の凝集体を形成した。無機水酸化物で系内の

pHを弱酸性から中性に調整した後、前記樹脂微粒子の

ガラス転移点以上の温度に加熱し、融合・含一させた。

その後、十分な洗浄・固液分離・乾燥の工程を経て所望

のトナーを得た。以下に、それぞれの材料の調製方法、

凝集剤の作成方法の具体例を示す。

【0069】

※に塗布で置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバ

スで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化

重合を継続した。これにより樹脂微粒子の中心粒径160

nm、ガラス転移点58℃、重量平均分子量Mw35000の

アニオン性樹脂微粒子分散液を得た。

【0070】

★置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで系内

が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継

続した。これにより樹脂微粒子の中心粒径60nm、ガ

ラス転移点-8℃、Mw120000のカチオン性樹脂微粒子

分散液を得た。この樹脂微粒子の散価は40mgであっ

た。

【0071】

上配の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニポール400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

ネオオグアSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解したものをフラスコ中に取込み、上記の混

合溶液を添加して分散し、10分間ゆっくりと攪拌・混

合しながら、透過電子顕微鏡観察(TEM)のトナーの断面

像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散さ

れており、その算術平均中心粒径は200 nm、着色剤粒子

の中心粒径は176 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散

系がほぼ維持されていた。このトナーの散価を測定した

ところ18 mg/kgであった。

【0080】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着

時間100msec、定着温度160℃における緩和弾性率G

(t)が $2.9 \times 10^3$  Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が $5.1 \times 10^3$  Paであり、緩和時間0.01

秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒に

おける緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)/G(t=0.01)が

50

【0087】(実施例3)

おける緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)/G(t=0.01)が

50

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

【0087】(実施例3)

実施例1の着色剤分散液の調製1において、極性樹脂微粒子分散液の添加量が0.4重量部から5.0重量部に変更し、着色剤量を15重量%とした以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.7  $\mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は1.03であった。

[0088] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は131で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ49.9 meq/gHであった。

[0089] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $5\text{ msec}$ 、定常温度160  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $7.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と $G''(\text{t})$ が13.0であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-30 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境で $-31 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0090]

[0091]

[0092]

[0093] (実施例4)  
実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製3で作製したものに変更し、着色剤量を4.5重量%とした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.9  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は1.00であった。

[0094] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は134で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は260 nm、着色剤粒子の中心粒径は172 nmであった。このトナーの酸価を測定したところ19 meq/gHであった。

[0095] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間28 msec、定常温度150  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $4.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾

性率 $G'(\text{t}=0.01)$ が $2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ の比 $G'(\text{t})/G''(\text{t})$ が6.0であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-28 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-30 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境でも $-25 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0096] (実施例5)

実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製4で作製したものに変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ6.1  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は0.94であった。

[0097] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は2255 nm、着色剤粒子の中心粒径は196 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ19 meq/gHであった。

[0098] さらに、動的粘弾性測定より求めた、定常時間31 msec、定常温度150  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $6.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $9.8 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ の比 $G'(\text{t})/G''(\text{t})$ が5.0であって、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-29 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-33 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境でも $-27 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0099] (実施例6)

実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製4で作製したものに変更し、その量を5重量%にした以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ6.5  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は1.25であった。

[0100] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は131で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は260 nm、着色剤粒子の中心粒径は12

1 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ22 meq/gHであった。

[0101] さらに、動的粘弾性測定より求めた、定常時間60 msec、定常温度150  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $8.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ の比 $G'(\text{t})/G''(\text{t})$ が4.7であって、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-25 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-25 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境でも $-22 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0102] (実施例7)

実施例1の着色剤分散液を調製1で作製したものをを用い、乾燥条件を97  $^{\circ}\text{C}$ 、3時間を41  $^{\circ}\text{C}$ 、16時間に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ4.1  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ は1.23であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は1.29であった。

[0103] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は129で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は180 nm、着色剤粒子の中心粒径は115 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ17 meq/gHであった。

[0104] さらに、動的粘弾性測定より求めた、定常時間40 msec、定常温度150  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $9.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $2.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ の比 $G'(\text{t})/G''(\text{t})$ が1.7であって、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子が凝集体にならず、よく分散された状態にあることが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-25 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-25 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境でも $-22 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0105] (実施例8)

実施例1の着色剤分散液を調製1において、着色剤分散液の配合量を80重量部から15重量部に、極性樹脂微粒子分散液の添加量を0.47重量部から3.5重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.8  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ は1.

23であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は0.96であった。

[0106] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は270 nm、着色剤粒子の中心粒径は183 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ14 meq/gHであった。

[0107] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間48 msec、定常温度160  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $6.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と $G''(\text{t})$ が3.2であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-28 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-30 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環境でも $-25 \mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0108] (実施例9)

実施例1において、乾燥条件を51  $^{\circ}\text{C}$ 、60分間から51  $^{\circ}\text{C}$ 、60分間に、乾燥時の系内の $\text{pH}$ を6.5から5.8に、配合・合一条件を97  $^{\circ}\text{C}$ 、3時間から97  $^{\circ}\text{C}$ 、10時間に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ1.4  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ は1.22であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{SDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDp}$ との比 $(\text{SDv}/\text{GSDp})$ は1.14であった。

[0109] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は18で丸みを帯びたプレート形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は730 nm、着色剤粒子の中心粒径は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されている。このトナーの酸価を測定したところ17 meq/gHであった。

[0110] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間35 msec、定常温度150  $^{\circ}\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(\text{t}=0.01)$ が $5.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(\text{t}=0.1)$ の比 $G'(\text{t})/G''(\text{t})$ は1.30であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23  $^{\circ}\text{C}$ 、60%RH 環境で $-27 \mu\text{C/g}$ 、10  $^{\circ}\text{C}$ 、30%RH 環境で $-29 \mu\text{C/g}$ 、さらに、28  $^{\circ}\text{C}$ 、85%RH 環

25

境でも $-23\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0111] [実施例10] 実施例1の着色剤分散液の調製1において、着色剤分散液の配合量を80重量部から5重量部に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $6.2\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.21であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は0.93であった。

[0112] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は134であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒度は730 nm、着色剤粒子の中心粒度は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $16\text{mg/KOH}$ であった。

[0113] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間26 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $2.0\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $2.4\times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ が1.1であり、トナーの内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で $-26\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-29\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-24\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0114] [実施例11]

実施例1において、離型剤分散液の添加量を50重量部から25重量部に変更し、凝集時間を1時間から4時間に變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $9.0\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.24であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は0.86であった。

[0115] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は137であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒度は369 nm、着色剤粒子の中心粒度は197 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $2\text{mg/KOH}$ であった。

[0116] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間45 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $1.7\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾

性率 $G'(t=0.01)$ が $9.6\times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ が10.1であった。トナーの内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で $-26\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-28\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-25\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0117] [実施例12]

実施例1において、離型剤分散液の添加量を50重量部から5重量部に變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $6.1\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.21であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は1.11であった。

[0118] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は129であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒度は240 nm、着色剤粒子の中心粒度は173 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $12\text{mg/KOH}$ であった。

[0119] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間60 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $9.6\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $9.6\times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ は3.4であった。トナーの内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で $-27\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-28\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-27\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0120] [比較例1] 実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製5（着色剤への離型剤樹脂指散液の被覆を省略）で作製したものに變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $6.8\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.22であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は1.01であった。

[0121] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は133であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が一部凝集しており、その算術平均中心粒度は1390 nm、着色剤粒子の中心粒度は270

27

nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $8\text{mg/KOH}$ であった。

[0122] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間60 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $4.8\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $4.2\times 10^2\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ が0.8であった。トナーの内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で $-24\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-39\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-26\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。

[0123] [比較例2] 実施例1において、着色剤分散液（調製1）の添加量を80重量部から16.5重量部に變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $8.1\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.25であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は1.27であった。

[0124] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は140であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されていたが、離型剤樹脂粒子の凝集体が生成していた。また、離型剤の算術平均中心粒度は270 nm、着色剤粒子の中心粒度は191 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $6\text{mg/KOH}$ であった。

[0125] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間27 msec、定常温度150℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $1.8\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $5.3\times 10^4\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ は25.5であった。このトナーの帯電性を測定したところ、23℃、60%RH環境で $-41\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-53\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-18\text{ }\mu\text{C/g}$ を示した。

[0126] [比較例3] 実施例1の着色剤分散液の調製1において、樹脂微粒子分散液の追加量を60重量部から9.2重量部に、凝集終了時の $pH$ を3.6に變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $9.2\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.27であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は1.34であった。

[0127] また、上記ルーゼックス画像解析装置で形

28

状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は108であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が一部凝集しており、その算術平均中心粒度は2730 nmであった。なお、着色剤粒子の中心粒度は370 nmであった。このトナーの散電を測定したところ $16\text{mg/KOH}$ であった。

[0128] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間40 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $3.4\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $8.1\times 10^4\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ は0.9であった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で $-30\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-62\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境でも $-26\text{ }\mu\text{C/g}$ を示した。

[0129] [比較例4] 実施例1において、離型剤分散液の添加量を50重量部から27重量部に、凝集終了時の $pH$ を6.5から7.2に變更した以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $7.3\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GSDp$ は1.31であった。また、体積平均粒度分布指標 $GSDn$ と数平均粒度分布指標 $GSDn$ との比 $(GSDp/GSDn)$ は1.25であった。

[0130] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $SFI$ は145であり、帯びたがテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されていたが、離型剤樹脂粒子の凝集体が生成していた。また、離型剤の算術平均中心粒度は1660 nmであり、着色剤粒子の中心粒度は390 nmであった。また、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの散電を測定したところ $1\text{mg/KOH}$ であった。

[0131] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間100 msec、定常温度160℃における緩和弾性率 $G'(t)$ が $3.1\times 10^9\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $9.3\times 10^4\text{ Pa}$ であり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t)$ は30.0であり、トナーの内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ、23℃、60%RH環境で $-17\text{ }\mu\text{C/g}$ 、10℃、30%RH環境で $-21\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、28℃、85%RH環境で $-14\text{ }\mu\text{C/g}$ と低い帯電性を示した。

[0132] [実施例5] 実施例1において、離型剤分散液の添加量を50重量部から3.5重量部に、凝集条件を51℃、60分から41℃、30分に、融合・合一度を97℃から83℃に變更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度 $D_{50}$ をコーンカウンターで測定したところ $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分



	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
定着時間 (sec)	35	26	45	60
定着温度 (°C)	150	160	150	160
線形伸率 (%)	$7.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$9.6 \times 10^3$
線形伸率 (t=0.01)	$5.1 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	$9.6 \times 10^3$	$6.8 \times 10^3$
G (t=0.01) / G (t=0.1)	1.3	1.1	10.1	3.4
トナーの残画 log-RD4	17	16	21	12
離型剤の中心粒径 (nm)	730	730	360	240
含有量 (重量%)	10	10	5.2	10
着色剤の中心粒径 (nm)	188	188	197	173
含有量 (重量%)	6.5	6	6.5	6.5
トナーの $D_{50}$	7.4	6.2	9.0	6.1
SDr	1.22	1.21	1.24	1.21
SDr/SDp	1.14	0.98	0.86	1.11
トナーのSFI	118	134	137	129
トナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )				
23°C68%RH	-27	-26	-26	-27
10°C30%RH	-29	-29	-28	-28
28°C85%RH	-23	-24	-25	-27
静電カF	8	7	12	22
オフセット温度 (°C)	200超	200超	200超	200超
折り曲げ耐性	G2	G2	G2	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○
離型剤分散性	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○

【表4】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
定着時間 (sec)	28	31	60	40	48
定着温度 (°C)	150	160	160	160	160
線形伸率 (%)	$4.3 \times 10^3$	$6.1 \times 10^3$	$8.0 \times 10^3$	$9.2 \times 10^3$	$7.8 \times 10^3$
線形伸率 (t=0.01)	$2.2 \times 10^3$	$9.8 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$2.1 \times 10^3$	$6.3 \times 10^3$
G (t=0.01) / G (t=0.1)	6.0	5.0	4.3	1.1	3.2
トナーの残画 log-RD4	19	19	22	17	14
離型剤の中心粒径 (nm)	280	255	260	180	270
含有量 (重量%)	10	10	10	10	10
着色剤の中心粒径 (nm)	172	196	121	115	183
含有量 (重量%)	4.5	6.5	5	6	6
トナーの $D_{50}$	5.9	6.1	6.5	4.1	5.8
SDr	1.18	1.23	1.24	1.23	1.23
SDr/SDp	1.00	0.94	1.25	1.29	0.96
トナーのSFI	134	130	131	120	130
トナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )					
23°C68%RH	-28	-29	-25	-25	-28
10°C30%RH	-30	-33	-25	-25	-30
28°C85%RH	-25	-27	-22	-22	-25
静電カF	16	18	15	18	10
オフセット温度 (°C)	200超	200超	200超	200超	200超
折り曲げ耐性	G1	G1	G1	G1	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○	○
離型剤分散性	○	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○	○

【表3】

【表3】

【表3】

